

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192680

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C07D301/12  
 C07D303/04  
 C07D303/14  
 C07D303/40  
 // C07B 61/00

(21)Application number : 2001-398672

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

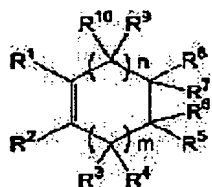
(72)Inventor : OKUNO TAKETOSHI  
 IWASAKI HIDEJI

## (54) METHOD FOR EPOXIDIZING CYCLIC MONOOLEFIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for safely, efficiently, industrially and advantageously epoxidizing a  $\geq 6$ C cyclic monoolefin.

SOLUTION: This method for epoxidizing the  $\geq 6$ C cyclic monoolefin comprises adding hydrogen peroxide to a two-phase solution composed of an organic phase comprising a cyclic monoolefin represented by general formula (I) [wherein m and n are each an integer of 0-4; R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 are each hydrogen atom, a halogen atom, an optionally substituted alkyl group, an optionally substituted aryl group, nitro group, an alkoxyl group, carbonyl group, an ester group or carboxyl group or its salt, and plurality of groups among these groups may form a cyclic structure together with carbon atom to which these groups bond; total of m and n and total number of carbon atoms which R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 have is  $\geq 2$ ] and a quaternary ammonium salt and a water phase containing a tungsten compound and a phosphoric acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192680

(P2003-192680A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 D 301/12		C 0 7 D 301/12	4 C 0 4 8
303/04		303/04	4 H 0 3 9
303/14		303/14	
303/40		303/40	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-398672(P2001-398672)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 奥野 壮敏

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
クラレ内

(72) 発明者 岩崎 秀治

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社  
クラレ内

Fターム(参考) 4C048 AA04 AA05 BB01 BC04 BC11

CC01 UU03 XX02

4H039 CA63 CC40

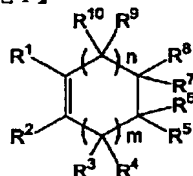
## (54) 【発明の名称】 環状モノオレフィンのエポキシ化方法

## (57) 【要約】

【課題】 炭素数6以上の環状モノオレフィンを安全に、効率的に、工業的に有利にエポキシ化する方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)

【化1】



(I)

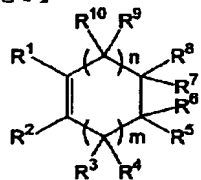
[式中、mおよびnは0～4の整数を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、ニトロ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基またはカルボキシ基もしくはその塩を表し、これらの内のいずれか複数個はそれらが結合する炭素原子と一緒に環状構造を形成していてもよく、

mおよびnとR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>が有する炭素原子の数の合計は2以上である。]で示される環状モノオレフィンおよび第4級アンモニウム塩を含む有機相とタングステン化合物およびリン酸類を含む水相からなる二相系溶液に、過酸化水素を添加することの特徴とする炭素数6以上の環状モノオレフィンのエポキシ化方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(1)

## 【化1】



(1)

〔式中、 $m$ および $n$ は0～4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、ニトロ基、アルコキシ基、カルボニル基、エステル基またはカルボキシ基もしくはその塩を表し、これらの内のいずれか複数個はそれらが結合する炭素原子と一緒に環状構造を形成していてもよく、 $m$ および $n$ と $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ が有する炭素原子の数の合計は2以上である。〕で示される環状モノオレフィンおよび第4級アンモニウム塩を含む有機相とタングステン化合物およびリン酸類を含む水相からなる二相系溶液に、過酸化水素を添加することを特徴とする炭素数6以上の環状モノオレフィンのエポキシ化方法。

【請求項2】 タングステン化合物およびリン酸類を含む水相のpHが2～6の範囲にある請求項1記載のエポキシ化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タングステン化合物の存在下に過酸化水素を酸化剤として用いる炭素数6以上の環状モノオレフィンのエポキシ化方法に関する。本発明により得られるエポキシ化合物は、農薬・医薬の中間体、各種ポリマーの原料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン類のエポキシ化方法として、従来、(1)硫酸などの酸性触媒および硫酸ナトリウムなどの塩類の存在下、酢酸などのカルボン酸および過酸化水素によりエポキシ化する方法(特開平5-320150号公報参照)、(2)メチルレニウムトリオキサイドを触媒として過酸化水素によりエポキシ化する方法

【インオーガニック ケミストリー(Inorganic Chemistry)、第37巻、467-472頁(1998年)参照]、(3)チタノシリケートおよび過酸化水素を用いてエポキシ化する方法[ジャーナル オブ キャタリシス(Journal of Catalysis)、第140巻、71-83頁(1993年)参照]、

【0003】(4)第4級アンモニウムイオンとリンなどの周期律表第V族元素およびタングステンのヘテロポ

リ酸イオンの塩から誘導されるタングステンのオキソ錯体を調製し、該タングステンのオキソ錯体を調製系から単離して触媒として用い、過酸化水素でエポキシ化する方法(特開昭62-234550号公報参照)、(5)式Q<sub>3</sub>XW<sub>4</sub>O<sub>24</sub>(式中、Qは70個までの炭素原子を含む4級アンモニウムカチオンを表し、XはPまたはAsを表す)で示される触媒およびジオレフィンを含む有機相と過酸化水素を含む水相とを反応させてエポキシ化する方法(特開平4-275281号公報参照)、

(6)反応系にオレフィン、過酸化水素、タングステン酸などの第一触媒成分、リン酸などの第二触媒成分およびオニウム塩を一括して仕込み、オレフィンを有する有機相と過酸化水素を有する酸性水相からなる二相系においてエポキシ化する方法(特公平1-33471号公報参照)、(7)タングステン酸、リン酸および過酸化水素が溶解した水相と、脂環式オレフィンおよびオニウム塩が溶解した水不溶性溶媒相からなる不均一系でエポキシ化する方法(特開平5-213919号公報参照)、(8)1,5,9-シクロドデカトリエンおよび第3級アミンまたはその塩を含む有機相とタングステン原子を含むヘテロポリ酸などの触媒および過酸化水素を含む水相の二相系でエポキシ化する方法(特開平11-349579号公報参照)が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法(1)では、過ギ酸などの過酸は爆発性が高く取扱いが危険であり、エポキシ体が反応系内に存在するカルボン酸と反応することによりエステル体等が生成してしまい、目的とするエポキシ体の選択率が低下する。方法(2)では、高価な貴金属触媒を使用しており、また加水分解反応が進行してエポキシ化選択率は低い。方法(3)では、基質特異性が激しく、親水性の低いオレフィンではエポキシ化選択率は低い。

【0005】方法(4)では、触媒調製系よりタングステンのオキソ錯体を単離して使用しなければならず、操作が煩雑である。タングステンのオキソ錯体は、過酸化水素の不存在下では水に不溶であり、懸濁状態から反応を開始するため、過酸化水素を連続的に滴下する場合、過酸化水素がある程度反応系に送り込まれ、過酸化水素が蓄積された状態から急激に反応が進行し、非常に発熱が大きく危険である。方法(5)では、触媒が界面活性作用を有するため、反応終了後の相分離に塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒を使用しなければならず、環境負荷が大きい。方法(6)の初期段階では、過酸化水素が大過剰にある系にタングステン酸を加えるため、過酸化水素の分解により、系内で酸素が発生して危険性が非常に高く、しかもエポキシ化反応に使用される過酸化水素の効率は低い。

【0006】方法(7)では、予めタングステン酸と過酸化水素を接触させており、方法(4)のように触媒が

懸濁状態になることはないが、過酸化水素はタングステン酸との接触により分解し、系内で酸素が発生して危険性が高く、しかもエポキシ化反応の過酸化水素あたりの効率は低い。方法(8)は、第3級アミンを使用し、該アミンを系内に存在する酸により4級化しながら反応を行うか、または第3級アミンから調製されるプレンステッド酸塩を使用することを特徴としているが、系内に完全に4級化されないアミンが存在する場合、過酸化水素の分解が一気に起り、危険性が非常に高いだけでなく、過酸化水素当りの選択率が低くなり経済的ではない。また、第3級アミン種が酸化され、消費されてエポキシ化反応が途中で停止する恐れがあり、方法(8)は効率の良い手法とは言い難い。以上のとおり、上記の方法はいずれも工業的に有利にオレフィンをエポキシ化する方法とは言い難い。

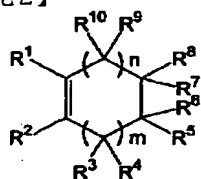
【0007】本発明の目的は、安全に、効率的に、かつ工業的に有利に環状モノオレフィンをエポキシ化する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(I)

【0009】

【化2】



(I)

【0010】【式中、mおよびnは0~4の整数を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、ニトロ基、アルコキシル基、カルボニル基、エステル基またはカルボキシル基もしくはその塩を表し、これらの内のいずれか複数個はそれらが結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよく、mおよびnと $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が有する炭素原子の数の合計は2以上である。】

【0011】で示される環状モノオレフィンおよび第4級アンモニウム塩を含む有機相とタングステン化合物およびリン酸類を含む水相からなる二相系溶液に、過酸化水素を添加することを特徴とする炭素数6以上の環状モノオレフィンのエポキシ化方法である。

【0012】本発明の好ましい実施形態において、タングステン化合物およびリン酸類を含む水相のpHが2~6の範囲にある状態で炭素数6以上の環状モノオレフィンのエポキシ化反応を行う。

【0013】

【発明の実施の形態】上記一般式において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が表すハロゲン基原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が表すアルキル基としては、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、セチル基、ステアシル基などの直鎖状アルキル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシル基；ニトロ基；カルボキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などのエステル基などが挙げられる。

【0014】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が表すアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらのアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシル基；ニトロ基；カルボキシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などのアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などのエステル基などが挙げられる。

【0015】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が表すアルコキシル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、またエステル基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  が表すカルボキシル基の塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩を挙げることができる。

【0016】上記のmおよびnが2~4の整数を表す場合、複数の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0017】一般式(I)で示される炭素数6以上の環状モノオレフィンとしては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1-メチル-1-シクロヘキセン、1-イソプロピル-1-シクロヘキセン、1,5-ジメチル-1-シクロオク

テンなどのシクロオレフィン類；2-シクロヘキセン-1-オール、3-シクロヘキセン-1-メタノールなどのアルコール含有シクロオレフィン類；1-クロロ-3-シクロヘキセン、1-クロロ-5-シクロオクテンなどのハロゲン含有シクロオレフィン類；1-メトキシ-3-シクロヘキセンなどのエーテル含有シクロオレフィン類、1-アセトキシ-2-シクロヘキセンなどのエステル基含有シクロオレフィン類を挙げることができる。

また、一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および $R^{10}$ の内のいずれか複数個がそれらが結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成している環状モノオレフィンとしては、例えば、ピネン、ノルボルネン、オクタヒドロナフタレンなどのシクロオレフィン類；5-ノルボルネン-2-メタノールなどのアルコール含有シクロオレフィン類が挙げられる。本発明において、基質として炭素数5以下の環状モノオレフィンを使用する場合、得られるエポキシ化生成物が水との親和性が高いことから、加水分解反応が進行してオキシラン環が容易に開環する傾向にあり、また異性化によりケトンが生成し易くなる。

【0018】第4級アンモニウム塩としては、例えば塩化テトラヘキシルアンモニウム、塩化テトラオクチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリオクチルエチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、臭化テトラヘキシルアンモニウム、臭化テトラオクチルアンモニウム、臭化トリオクチルメチルアンモニウム、臭化トリオクチルエチルアンモニウム、臭化セチルピリジニウム、ヨウ化テトラヘキシルアンモニウム、ヨウ化テトラオクチルアンモニウム、ヨウ化トリオクチルメチルアンモニウム、ヨウ化トリオクチルエチルアンモニウム、ヨウ化セチルピリジニウム、硫酸水素テトラヘキシルアンモニウム、硫酸水素テトラオクチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルエチルアンモニウム、硫酸水素セチルピリジニウムなどが挙げられる。これらの中でも塩化トリオクチルメチルアンモニウム、硫酸水素トリオクチルメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウムが特に好ましい。第4級アンモニウム塩は、単独または2種類以上を混合して使用される。第4級アンモニウム塩の使用量は、タングステン1原子に対して0.1～5.0倍モルの範囲であるのが好ましく、0.5～3.0倍モルの範囲であるのがより好ましい。

【0019】タングステン化合物としては、例えば、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウムなどのタングステン酸塩；1,2-タングストリン酸およびそのナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの塩が挙げられる。これらの中でもタングステン酸アンモニウム、1,2-タングストリン酸が好ましい。タングステン化合物は、単独または2種類以上を混合して使用される。タングステン化合物の使用

量は特に制限されないが、炭素数6以上の環状モノオレフィンに対してタングステン1グラム原子換算で0.0001～0.05モルの範囲であるのが好ましく、0.0001～0.005モルの範囲であるのがより好ましい。

【0020】リン酸類としては、例えばリン酸、ポリリン酸、ピロリン酸；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でもリン酸を用いることが好ましい。リン酸類の使用量は、環境負荷の高いハロゲン化炭化水素系溶媒を用いなくとも安定的に機能する触媒活性種を系中で調製できる観点から、該リン酸類に含まれるリンの当量として、タングステン1原子に対して0.5～100倍モル以上の範囲であるのが好ましく、0.5～10倍モル以上の範囲であるのがより好ましい。

【0021】本発明において、タングステン化合物とリン酸類を混合して調製する水溶液の酸性度は、エポキシ化への選択率、過酸化水素基準の選択率が良好となる観点から、そのpHは2～6の範囲であるのが好ましく、3～5の範囲であるのがより好ましい。pHの調整は、必要に応じて硫酸、硝酸、塩酸、過塩素酸などの酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの無機塩基；アンモニア、メチルアミン、エチルアミンなどの有機塩基を用いて行うことができる。

【0022】タングステン化合物およびリン酸類を含有する水溶液における水の量は特に制限されないが、タングステン化合物の溶解性、容積効率などの観点から、タングステン化合物に対して1～1000倍重量の範囲にあるのが好ましく、10～500倍重量の範囲にあるのがより好ましい。

【0023】反応に使用される過酸化水素は、10～60重量%過酸化水素水溶液として工業的に容易に入手でき、一般に市販されている水溶液をそのまま、または水で希釈して用いることができる。過酸化水素の濃度は特に限定されないが、安全性、容積効率などの観点から、0.01～60重量%の範囲であるのが好ましく、0.1～50重量%の範囲であるのがより好ましい。過酸化水素の使用量は、炭素数6以上の環状モノオレフィンに対して0.1～5.0モルの範囲であるのが好ましく、反応効率、選択率などの観点から、0.3～2.0モルの範囲であるのがより好ましい。

【0024】本発明における反応は溶媒の存在下または不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、2,6-ジメチルシクロオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素などが挙げ

10

20

30

40

50

られる。これらの中でも、反応効率などの観点からトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は、炭素数6以上の環状モノオレフィンに対して0.01~200倍重量の範囲であるのが好ましく、反応性、操作性の観点から、0.1~100倍重量の範囲であるのがより好ましく、0.2~20倍重量の範囲であるのが特に好ましい。

【0025】反応温度は、特に制限されるものではないが、過酸化水素の自己分解速度が低く抑えられ、過酸化水素当たりの選択率が高く維持できる範囲であればよく、0~90℃の範囲であるのが好ましく、20~60℃の範囲であるのがより好ましい。

【0026】反応は大気圧下、加圧下または減圧下のいずれでも実施できる。反応の雰囲気は特に制限されないが、安全を考慮して、窒素、アルゴンなどの不活性気体中で実施するのが好ましい。

【0027】本発明における反応は、環状モノオレフィンおよび第4級アンモニウム塩を含む有機相とタングステン化合物およびリン酸類を含む水相からなる二相系溶液に、過酸化水素水溶液のみを逐次添加して行うこともできるし、必要に応じて、有機相に上記の水溶液と過酸化水素水溶液を同時に添加して行うこともできる。

【0028】このようにして得られたエポキシ化合物は、分液操作後、蒸留などの常法により反応混合物から分離、取得することができる。なお、蒸留を行うに先立ち、反応混合物を亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤および水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどの塩基で処理しておくことが望ましい。

#### 【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。実施例中、過酸化水素効率は消費された過酸化水素に対する目的生成物の選択率を意味する。

#### 【0030】実施例1

還流管、滴下ロート、温度計およびメカニカルスターラーを装着した容量200mlの4ツ口フラスコに、シクロヘキセン8.2g(0.1mol)、シクロヘキサン24gおよびトリオクチルメチルアンモニウムクロライド0.2g(0.49mmol)を添加して基質溶液を調製した。一方、水10gにタングステン酸ナトリウム2水和物0.17g(0.52mmol)、次いで85%リン酸水溶液を0.1g(0.87mmol)加えてタングステン酸水溶液(pH=3.2)を調製した。上記の基質溶液を攪拌しながら、60℃に昇温し、該溶液に上記のタングステン酸水溶液および30%過酸化水素水溶液13.3g(0.117mol)を3時間かけて同時に加え、その後、60℃で約4時間激しく攪拌して反応させた。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー(株式会社島津製作所製、GC-14B、カラム:化学

品検査協会製、G-100、25m、キャリアガス:He 40ml/min、H<sub>2</sub> 0.5kG、Air 0.5kG、70~240℃、毎分5℃昇温)で分析し、シクロヘキセンの転化率は99.7%であり、1,2-エポキシシクロヘキサンの選択率は93.1%であることを確認した。過酸化水素の転化率は100%であり、過酸化水素効率は93%であった。

#### 【0031】実施例2

還流管、滴下ロート、温度計およびメカニカルスターラーを装着した容量200mlの4ツ口フラスコに、シクロオクテン11.0g(0.1mol)、シクロヘキサン20gおよびトリオクチルメチルアンモニウムクロライド0.2g(0.49mmol)を添加して基質溶液を調製した。一方、水10gにタングステン酸ナトリウム2水和物0.17g(0.52mmol)、次いで85%リン酸水溶液を0.1g(0.87mmol)加えてタングステン酸水溶液(pH=3.2)を調製した。上記の基質溶液を攪拌しながら、60℃に昇温し、該溶液に上記のタングステン酸水溶液および30%過酸化水素水溶液13.3g(0.117mol)を3時間かけて同時に加え、その後、60℃で約4時間激しく攪拌して反応させた。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)で分析し、シクロオクテンの転化率は99.3%であり、1,2-エポキシシクロオクタンの選択率は95.1%であることを確認した。過酸化水素の転化率は100%であり、過酸化水素効率は95%であった。

#### 【0032】実施例3

還流管、滴下ロート、温度計およびメカニカルスターラーを装着した容量200mlの4ツ口フラスコに、シクロオクテン11.0g(0.1mol)、シクロヘキサン20gおよびトリオクチルメチルアンモニウムクロライド0.2g(0.49mmol)を添加して基質溶液を調製した。一方、水10gにタングステン酸ナトリウム2水和物0.17g(0.52mmol)、次いで85%リン酸水溶液を0.1g(0.87mmol)加えてタングステン酸水溶液(pH=3.2)を調製した。上記の基質溶液を攪拌しながら、60℃に昇温し、該溶液に上記のタングステン酸水溶液および30%過酸化水素水溶液13.3g(0.117mol)を3時間かけて同時に加え、その後、60℃で約4時間激しく攪拌して反応させた。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー(前記のとおり)で分析し、シクロオクテンの転化率は99.3%であり、1,2-エポキシシクロオクタンの選択率は95.1%であることを確認した。過酸化水素の転化率は100%であり、過酸化水素効率は95%であった。

#### 【0033】実施例4

還流管、滴下ロート、温度計およびメカニカルスターラーを装着した容量200mlの4ツ口フラスコに、5-

ノルボルネン-2-メタノール 12.4 g (0.1 mol)、シクロヘキサン 32 g およびトリオクチルメチルアンモニウムクロライド 0.2 g (0.49 mmol) を添加して基質溶液を調製した。一方、水 10 g にタングステン酸ナトリウム 2 水和物 0.17 g (0.52 mmol)、次いで 85%リン酸水溶液を 0.1 g (0.87 mmol) 加えてタングステン酸水溶液 (pH = 3.2) を調製した。上記の基質溶液を攪拌しながら、60℃に昇温し、該溶液に上記のタングステン酸水溶液および 30%過酸化水素水溶液 13.3 g (0.117 mmol) を 3 時間かけて同時に加え、その後、60℃で約 4 時間激しく攪拌して反応させた。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) で分析し、5-ノルボルネン-2-メタノールの転化率は 99.7%であり、5,6-エポキシノルボルナン-2-メタノールの選択率は 96.7%であることを確認した。過酸化水素の転化率は 100%であり、過酸化水素効率は 96%であった。

#### 【0034】実施例 5

還流管、滴下ロート、温度計およびメカニカルスターラーを装着した容量 200 ml の 4 ツ口フラスコに、5-ノルボルネン-2-酢酸メチル 15.2 g (0.1 mol)

1)、シクロヘキサン 45 g およびトリオクチルメチルアンモニウムクロライド 0.2 g (0.49 mmol) を添加して基質溶液を調製した。一方、水 10 g にタングステン酸ナトリウム 2 水和物 0.17 g (0.52 mmol)、次いで 85%リン酸水溶液を 0.1 g (0.87 mmol) 加えてタングステン酸水溶液 (pH = 3.2) を調製した。上記の基質溶液を攪拌しながら、60℃に昇温し、該溶液に上記のタングステン酸水溶液および 30%過酸化水素水溶液 13.3 g (0.117 mmol) を 3 時間かけて同時に加え、その後、60℃で約 4 時間激しく攪拌して反応させた。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) で分析し、5-ノルボルネン-2-酢酸メチルの転化率は 98.1%であり、5,6-エポキシノルボルナン-2-酢酸メチルの選択率は 96.3%であることを確認した。過酸化水素の転化率は 100%であり、過酸化水素効率は 95%であった。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、炭素数 6 以上の環状モノオレフィンを安全に、効率的に、かつ工業的に有利にエポキシ化することができる。